

**PRODUCTION OF LITHIUM-MANGANESE OXIDE BY QUENCHING METHOD**

Patent Number: JP10330118  
 Publication date: 1998-12-15  
 Inventor(s): OGIWARA TAKASHI, TAKAHASHI HIROYUKI, OMORI  
 MASAHIRO, TAMURA KATSUTOSHI  
 Applicant(s): SHOWA DENKO KK  
 Requested Patent: ☐ JP10330118  
 Application  
 Number: JP19970139795 19970529  
 Priority Number  
 (s):  
 IPC Classification: C01G45/00; H01M4/02; H01M4/04; H01M4/58  
 EC Classification:  
 Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To efficiently obtain Li-Mn oxide containing the semi-stable laminar rock salt structure through simple operations, firing in the air, by firing the Li and Mn raw materials or their pretreated product at the temperature at which LiMnO<sub>2</sub> forms, then quenching the fired product.

**SOLUTION:** Preferably, the atomic ratio of Li/Mn is set to 1/(0.5-1.5), particularly to 1/(0.8-1.2). The starting materials for Li and Mn or, preferably a heat-treated product by the solid-phase reaction (for example, lithium carbonate and manganese carbonate are mixed and subjected to the solid phase reaction at 600-850 deg C), or the precursor according to the complex polymerization (for example, a precursor prepared by reaction between lithium nitrate, manganese nitrate and a carboxylic acid in a solvent with heat) are fired, preferably at the temperature at which LiMnO<sub>2</sub>, preferably of laminar rock salt type structure, is formed, preferably at 900-970 deg C, then the fired product is quenched preferably with liquid nitrogen.

Data supplied from the esp@cenet database - 12



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330118

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

FI

C 0 1 G 45/00

C 0 1 G 45/00

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

C

4/04

4/04

A

4/58

4/58

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平9-139795

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(22) 出願日

平成9年(1997)5月29日

(72) 発明者 荻原 隆

福井県坂井郡春江町江留中七丁目1番1号

(72) 発明者 高橋 宏幸

東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電  
工株式会社内

(72) 発明者 大森 将弘

千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号  
昭和電工株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 柳原 成

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 急冷法によるリチウム-マンガン酸化物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 簡単な操作により、空気中で焼成して、効率よく準安定相の層状岩塩型構造化合物を含むリチウム-マンガン酸化物を得ることが可能なリチウム-マンガン酸化物の製造方法を提案する。

【解決手段】 リチウムおよびマンガン原料、またはこれらの固相反応法、錯体重合法による予備処理物を空气中  $\text{LiMnO}_2$  の生成する温度で焼成した後、液体窒素で急冷し、層状岩塩型構造のリチウム-マンガン酸化物を製造する方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムおよびマンガン原料、またはこれらの予備処理物を $\text{LiMnO}_2$ の生成する温度で焼成した後、急冷することを特徴とするリチウム-マンガン酸化物の製造方法。

【請求項2】 リチウム-マンガン酸化物が層状岩塩型構造化合物を含むものである請求項1記載の方法。

【請求項3】 予備処理物が固相反応法による熱処理物、または錯体重合法による前駆体である請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 急冷が液体窒素による急冷である請求項1ないし3のいずれかに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムおよびマンガン原料を焼成してリチウム-マンガン酸化物を製造する方法、特に急冷法による層状岩塩型構造化合物を含むリチウム-マンガン酸化物の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 $\text{LiCoO}_2$ に代表される遷移金属とリチウムの複合酸化物を正極としたリチウム2次電池は、これまでのニカド電池やニッケル水素電池と比較して作動電位が3V～4Vと非常に高く、エネルギー密度も高いので、種々の電子機器の電源として期待されている。特に、エレクトロニクス分野におけるポータブル電子機器（携帯電話、ノート型パソコンなど）の急速な発展に伴い、それらに搭載される充放電可能な小型リチウム2次電池の需要は急激な拡大傾向を示している。また、我が国の電力需要を考えると、将来家庭用の電力貯蔵装置が必要不可欠になるものと予測され、リチウム2次電池はその候補としても期待できる。

【0003】リチウム2次電池はインサージョン反応において、固体中最も電荷密度が高く、最もレドックス電位の低いリチウムをゲストとすることで、これまでの2次電池に比べて起電力、エネルギー密度および可逆性を高くすることができる。しかしながら、実用化に際してはさらに大容量化、長寿命化および組電池化などの問題をクリアしなければならないが、その鍵はより高性能な正極材料の開発にある。

【0004】その中でリチウム-マンガン酸化物は、現在市販されている $\text{LiCoO}_2$ より電池電圧が高いので、エネルギー密度も高く、しかもマンガンはコバルトに比べて資源は豊富で、コストも安価であることから、次世代のリチウム電池用正極剤の候補として最有力である。

【0005】リチウム-マンガン酸化物には数種類の化合物が報告されているが、現在リチウム2次電池用正極材料として用いられているのはスピネル型構造化合物（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）だけである。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は安価であ

ることから $\text{LiCoO}_2$ の代替材料として注目されているが、この化合物の理論容量は $148\text{mAh/g}$ と $\text{LiCoO}_2$ の理論容量より遙かに小さい。

【0006】一方、 $\text{LiMnO}_2$ は $\text{LiCoO}_2$ と同様に層状岩塩型構造化合物であり、電気容量も $\text{LiCoO}_2$ とほぼ同程度（ $284\text{mAh/g}$ ）であることから、代替材料として有望である。ところが、この化合物の合成は通常の固相反応法では非常に難しく、純粋な $\text{LiMnO}_2$ は熔融塩法やアルゴン中での雰囲気制御による焼成法でしか得られていない。その理由は、 $\text{LiMnO}_2$ は層状岩塩型構造と不規則配列岩塩型構造の境界領域に存在するので、準安定相の層状岩塩型構造を得ることが難しいためである。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、簡単な操作により、空気中で焼成して、効率よく準安定相の層状岩塩型構造化合物を含むリチウム-マンガン酸化物を得ることが可能なリチウム-マンガン酸化物の製造方法を提案することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は次の急冷法によるリチウム-マンガン酸化物の製造方法である。

（1） リチウムおよびマンガン原料、またはこれらの予備処理物を $\text{LiMnO}_2$ の生成する温度で焼成した後、急冷することを特徴とするリチウム-マンガン酸化物の製造方法。

（2） リチウム-マンガン酸化物が層状岩塩型構造化合物を含むものである上記（1）記載の方法。

（3） 予備処理物が固相反応法による熱処理物、または錯体重合法による前駆体である上記（1）または（2）記載の方法。

（4） 急冷が液体窒素による急冷である上記（1）ないし（3）のいずれかに記載の方法。

【0009】本発明で製造するリチウム-マンガン酸化物は、層状岩塩型構造化合物の $\text{LiMnO}_2$ を含むリチウム-マンガン酸化物であり、層状岩塩型構造化合物の $\text{LiMnO}_2$ 以外に、例えばスピネル型構造化合物の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等の他の酸化物を含んでいてもよい。

【0010】一般に、リチウム-マンガン酸化物の中で電池材料として利用できる化合物は、層状岩塩型構造系（ $\text{LiMnO}_2$ ）とスピネル構造系（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）である。このうちスピネル構造系の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、理論容量は $148\text{mAh/g}$ と低いものの、通常の固相反応法で容易に合成することができる。

【0011】これに対して、層状岩塩型構造系の $\text{LiMnO}_2$ を正極とした場合、理論容量は $284\text{mAh/g}$ と高いものの、通常の固相反応法で合成することが困難であるとされている。また、 $\text{LiMnO}_2$ は層状岩塩型構造と不規則配列岩塩型構造の境界領域に存在するため、通常の固相反応法では準安定相の層状岩塩型構造を

得ることが困難であるが本発明の製造方法によれば容易に製造することができる。

【0012】本発明で使用するリチウムおよびマンガン原料は、最終的に焼成により目的とするリチウム-マンガン酸化物を形成できるものであればよく、例えばリチウムおよびマンガンの酸化物、水酸化物、酢酸塩、炭酸塩、硫酸塩などがあげられ、リチウムのマンガン酸塩なども使用できる。これらは製造方法に応じて任意の原料を用いることができる。

【0013】これらの原料の使用割合は、最終製品であるリチウム-マンガン酸化物の組成比に対応する反応当量比とされる。すなわち $\text{LiMnO}_2$ の場合、 $\text{Li}:\text{Mn}$ （原子比）＝1:1が反応当量であるが、一方が過剰になってもよい。この場合、 $\text{Li}:\text{Mn}$ （原子比）＝1:0.5～1.5、好ましくは1:0.8～1.2とするのが好適である。

【0014】これらのリチウムおよびマンガン原料は粉末状、スラリー状あるいは溶液状態で混合し、そのまま焼成してリチウム-マンガン酸化物を生成させてもよいが、固相反応法や錯体重合法等による予備処理物を焼成してリチウム-マンガン酸化物を生成させるのが好ましい。

【0015】固相反応法はリチウムおよびマンガン原料の混合物を熱処理して固相で反応させ、予備処理物として熱処理物を生成させ、この予備処理物を焼成して層状岩塩型構造の $\text{LiMnO}_2$ を生成させる方法である。固相反応法の原料には炭酸リチウムおよび炭酸マンガンをを用いるのが最も好ましいが、硝酸リチウム、水酸化リチウムおよび硝酸マンガんでもよく、さらに他の原料も使用可能である。

【0016】固相反応法では、これらの原料をボールミル等により微粒状に粉碎して混合し、電気炉等の加熱装置において熱処理を行い反応させる。予備処理としての熱処理は600～850℃、好ましくは700～800℃で、1～10時間、好ましくは2～5時間行うのが好ましい。こうして生成する予備処理物（熱処理物）を粉碎してペレット状に成形して焼成を行う。

【0017】錯体重合法はリチウムおよびマンガン原料、錯体形成剤および溶媒を反応させて錯体重合を行い、予備成形物としての前駆体を生成させ、この予備処理物を焼成して層状岩塩型構造の $\text{LiMnO}_2$ を生成させる方法である。錯体重合法は近年、分子または原子レベルでセラミックス前駆体の組成を精密に制御するために開発された方法であり、これまでセラミックス粉末の製造として、イットリウム系およびビスマス系酸化物超伝導体やチタン酸バリウムなどの誘電体材料の合成方法へ応用されている。

【0018】この方法によると、従来のゾル-ゲル法とは異なり、高分子ゲル中に希土類元素や金属元素などの複数のイオンを均一に分散し、セラミックス構成原子を

錯体に取り込んで高分子化し、加熱によりエステル重合を促進させ、その高分子の構造的並びを利用して、分子レベルで均一化することができる。従って、電池正極材料のような結晶構造がその性能を決定する系では、この方法が非常に有効である。また、固相反応法やゾル-ゲル法とプロセスを比較しても、低温（400から700℃）で非常に短時間で合成できるため、工業的製造の観点からも有利である。

【0019】錯体重合法の原料には硝酸リチウム、硝酸マンガ、溶媒としてエチレングリコール、および錯体形成剤としてカルボン酸を用いるのが好ましい。リチウムおよびマンガン原料には酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩その他の原料を用いてもよい。また、カルボン酸にはDL-リンゴ酸、クエン酸、マロン酸、酒石酸、コハク酸などを用いることができる。有機溶媒にはエチレングリコールの他に、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどを用いてもよい。

【0020】リチウムおよびマンガン原料に対する錯体形成剤の使用量は $\text{Li}+\text{Mn}$ との錯体反応当量に実質的に相当する量でよい。また、リチウムあるいはマンガである金属イオンの濃度はそれぞれ0.01～1mol/dm<sup>3</sup>、好ましくは0.05～0.2mol/dm<sup>3</sup>、水、有機溶媒の重量比は0:100～30:70、好ましくは5:95～10:90とするのが適当である。

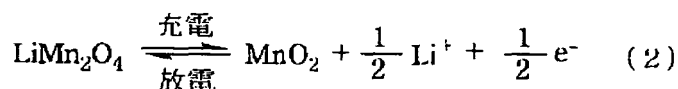
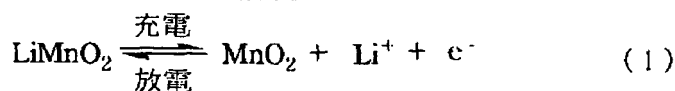
【0021】上記の混合物を100～180℃、好ましくは140～160℃で2～24時間、好ましくは5～10時間反応させ、濃縮後350～600℃、好ましくは400～500℃で熱分解することにより、予備処理物としての前駆体を生成させる。こうして生成する予備処理物（前駆体）を粉碎してペレット状に成形し、焼成を行う。

【0022】焼成はペレット状に成形した予備処理物を電気炉等の加熱装置において、 $\text{LiMnO}_2$ の生成する温度に加熱し、焼成を行う。この場合、850～1050℃、好ましくは900～970℃で、1～50時間、好ましくは3～24時間空気中で加熱処理することができる。この焼成により $\text{LiMnO}_2$ の結晶化が進行し、層状岩塩型構造化合物が生成する。焼成温度が850℃未満ではスピネル型構造化合物が生成する。焼成温度が970℃を超える場合もスピネル型構造化合物が生成するが、層状岩塩型構造化合物も生成するので、純度が問題でなければ970℃を超える焼成も可能である。

【0023】上記の焼成を行った $\text{LiMnO}_2$ を含む焼成物を急冷することにより、製品としての層状岩塩型構造の $\text{LiMnO}_2$ を含むリチウム-マンガン酸化物を得る。ここで焼成物を空气中で自然放冷ないし徐冷を行うと、焼成により生成した $\text{LiMnO}_2$ の結晶構造が変化してスピネル型その他の構造の化合物が生成するため、この段階での冷却時間は重要である。冷却時間は10秒以内に100℃以下、好ましくは室温以下に冷却するの

が好ましい。このような冷却時間とするためには液体窒素で冷却を行うのが好ましい。

【0024】こうして製造されるリチウム－マンガン酸化物は、層状岩塩型構造化合物である  $\text{LiMnO}_2$  を含む酸化物であり、リチウム電池、特に2次電池の正極材料として利用するのに適しているが、他の用途に利用することも可能である。上記のリチウム－マンガン酸化物



【0026】

【発明の効果】本発明によれば、リチウムおよびマンガン原料、またはこれらの予備処理物を  $\text{LiMnO}_2$  の生成する温度で焼成した後急冷するようにしたので、簡単な操作により、空气中で焼成して、効率よく準安定相の層状岩塩型構造化合物を含むリチウム－マンガン酸化物を得ることが可能である。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態について説明する。

【0028】《固相反応法》炭酸リチウムおよび炭酸マンガンをもル比 ( $\text{Li}:\text{Mn}$ ) が1:1となるように秤量し、粉碎状態で混合する。これを600℃から850℃の範囲で2～5時間、電気炉において空气中で熱処理して固相反応させる。熱処理後、粉碎し、これをペレット状に成形して、900から1050℃の範囲で3～24時間焼成し、焼成後、液体窒素中にペレットを入れて急冷し、リチウム－マンガン酸化物を製造する。

【0029】《錯体重合法》硝酸リチウムおよび硝酸マンガンをもル比 ( $\text{Li}:\text{Mn}$ ) が、1:1となるように混合し、カルボン酸をこれらと等モルになるように添加して水に溶解する。これにエチレングリコールを添加してリチウムおよびマンガンイオンの濃度がそれぞれ0.01～1mol/dm<sup>3</sup>となるように調整する。こ

を正極材料としたリチウム2次電池のインサージョン反応は次の(1)式で起こり、(2)式で示されるスピネル型化合物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) に比べて起電力、エネルギー密度が高い。

【0025】

【化1】

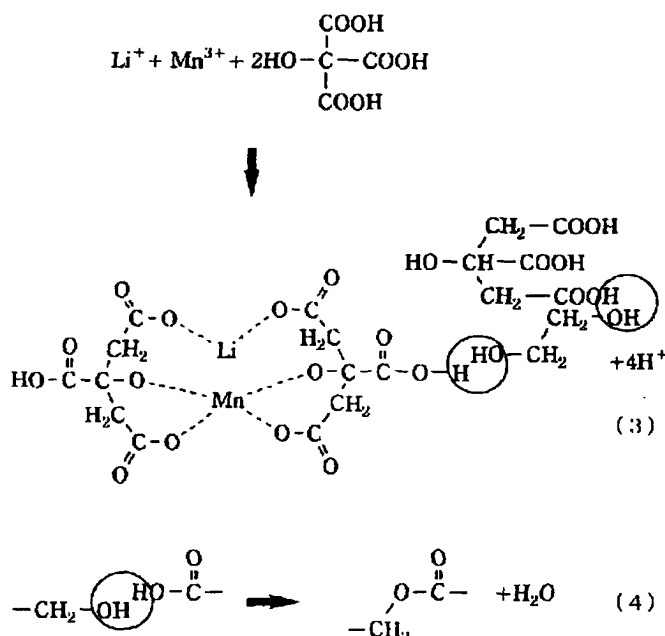
で、水とエチレングリコールの混合比は重量比が5:95から30:70の範囲とする。

【0030】上記の原料溶液を大気中、140℃から160℃で還流しながら2時間から24時間反応させると、褐色の均一溶液が得られる。褐色溶液を200℃以上で加熱し、エチレングリコールが十分除去されるまで濃縮する。これを電気炉中、350℃で熱分解することにより前駆体物質が得られる。熱分解温度は350℃から600℃までの範囲とする。その後、ペレットに成形し、700℃から1050℃の範囲で2～24時間空气中で熱処理し焼成後、液体窒素でペレットを急冷し、リチウム－マンガン酸化物を製造する。

【0031】錯体重合法では次の(3)式に示すように、リチウムおよびマンガンイオンをエチレングリコールに分散して沸点近くの温度に加熱すると、リチウムおよびマンガンイオンはカルボン酸(クエン酸)と配位構造の錯体を形成する。さらに温度を高めると(4)式に示すように、エチレングリコールの蒸発と共にカルボン酸とエチレングリコールの水酸基がエステル縮合して高分子重合体が生成する。この重合体を熱分解することにより前駆体を得られる。

【0032】

【化2】



## 【0033】

【実施例】以下、実施例について説明する。実施例における電池試験は次のようにして行った。

【0034】《正極》電池試験に用いた正極は以下のようにして作製した。活物質、導電性アセチレンブラック、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を重量比85：10：5の割合で混合した。作製方法を以下に示す。

- 1) 活物質（0.5 g）とアセチレンブラック（0.06 g）を乳鉢で混合する。
- 2) これにPTFE（0.03 g）を加えて混合する。
- 3) ゴム状になった物質をガラス板上で、Tiメッシュ（桂田グレイチング製、15 mm×20 mm）に均一に塗り込む。

【0035】《電池》充放電試験に用いた2次電池の構造を図1に示す。電池の構成は以下の通りである。電池外装板1と電極のショートを防ぐためにテフロンシート2を用いている。テフロンフィルム3は電解液の洩れを防ぐために用いている。セパレーター6は析出した金属リチウムが正極との間でショートさせないために用い、正極から負極までの間の部品は負極側のステンレススプリング12によって圧着している。作製手順を以下に示す。

- 【0036】1) ステンレス製の外装板1の上にテフロンシート2を置き、その上にテフロンフィルム3、電極取出し用のステンレスプレート4の順に置く。
- 2) 正極活物質5をステンレスプレート4の中央部に置き、電解液をしみ込ませる。電解液にはリチウムペースト（富山薬品工業（株）製、PD9、1 mol/dm<sup>3</sup>、LiClO<sub>4</sub>-プロピレンカーボネート（PC）/ジメトキシエタン（DME）（50：50 vol%））

を用いた。

3) その上にセパレーター6を置き、その上にはテフロンフィルム7を置く。セパレーターにはポリプロピレンシート（ヘキストジャパン社製、セルガード）を用いた。

4) テフロンプレート8を置いた後、ガラスフィルター9を置き、再び電解液を添加した。

5) テフロンフィルム13を置き、ガラスフィルター9に負極の金属リチウム10を置く。負極には正極と同じ程度の大きさのリチウムシート（旭東金属工業社製、20 mm×15 mm×0.1 mm）を用いた。

6) 金属リチウム10にステンレスプレート11およびステンレススプリング12を置く。

7) ステンレススプリング12の上にテフロンフィルム13を置き、電極取出し用のステンレスプレート14を置く。

8) テフロンフィルム15、テフロンシート16およびステンレス外装板17を置き、ねじ18を締める。

これらの作業はアルゴン雰囲気内のグローブボックス内で行った。電池の充放電試験は、セル（50×50×25 mm）を組立て後、12時間以上を放置して電池内部が安定してから行った。

【0037】《電池特性》リチウム2次電池の充放電容量、サイクル性能およびリチウムイオンのインサージョン反応の過程を調べるために、組み立てた2次電池を充放電装置（北斗電工製、H201B）を用いて種々の電流密度（0.1～0.5 mA/cm<sup>2</sup>）で2.0から4.5 Vの範囲で充放電を行った。測定電圧の範囲は充放電によって得られた電圧曲線をもとに電解液の電離電圧を考慮に入れて決定した。測定は25℃の大気中で行った。また、各サイクルの終了後に電池内部を安定させ

るために3時間休止した。

#### 【0038】実施例1 固相反応法

炭酸リチウムおよび炭酸マンガンをモル比(Li:Mn)が1:1となるように秤量し、乳鉢で良く混合した。これを700℃で3時間、電気炉で熱処理して反応させた。熱処理後粉碎し、これをペレット状に成形して、900℃から1050℃の範囲で10時間以上焼成し、焼成液、液体窒素中にペレットを入れて冷却時間が10秒以内で20℃以下となるように急冷し、リチウム-マンガン酸化物を製造した。

#### 【0039】比較例1

実施例1において、焼成温度を800℃とした以外は同様に試験した。

【0040】実施例1および比較例1で得られたリチウム-マンガン酸化物のX線回折図を図2に示す。図2(a)の結果から、実施例1においては、Li:Mn(モル比)=1:1のリチウム-マンガン酸化物 $\text{LiMnO}_2$ のみが生成したことを示している。一方、図2(b)より比較例1においては、 $\text{LiMnO}_2$ の他に、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等の不純物が混在することが明らかである。

#### 【0041】比較例2、3

実施例1において、焼成後自然冷却(冷却時間約1時間で20℃以下に冷却)した場合(比較例2)、および水で冷却(冷却時間約2分で20℃以下に冷却)した場合(比較例3)を行いX線回折により生成物を同定した。同定の結果から、 $\text{LiMnO}_2$ と $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の混合物であることが明らかとなった。

#### 【0042】実施例2 錯体重合法

硝酸リチウムおよび硝酸マンガンをモル比(Li:Mn)が1:1となるように混合し、カルボン酸としてクエン酸またはリンゴ酸をこれらと等モルになるように添加して水に溶解した。これにエチレングリコールを添加して0.01~1mol/dm<sup>3</sup>濃度に調整した。ここで、水とエチレングリコールの混合比は重合比で10:90とした。上記の濃度に調製した原料溶液を大気中、140℃から160℃で還流しながら6時間反応させると、褐色の均一溶液が得られた。褐色溶液をホットスターを用いて200℃以上に加熱し、エチレングリコールが十分除去されるまで濃縮した。これを電気炉中、350℃で熱分解することにより前駆体物質を得た。その後、ペレット(10mmφ×3mm)に成形し、空気中で700℃から1050℃の範囲で3~24時間焼成した。焼成後、液体窒素中にペレットを入れて、冷却時間10秒以内で20℃以下となるように急冷し、リチウム-マンガン酸化物を得た。

#### 【0043】比較例4

実施例2において、焼成温度を800℃とした以外は同様に試験した。

【0044】実施例2および比較例4において、錯体重合法で合成したリチウム-マンガン酸化物前駆体のDTA-TG曲線図を図3に示す。図3の結果からDTA(示差熱分析)曲線では室温から200℃までに吸熱ピークが見られ、200℃から500℃に発熱ピークが見られる。これらのピークはTG(熱重量分析)曲線において重量減少を伴っているため、吸熱ピークは前駆体中の結合水の分解によるものと考えられる。また、発熱ピークは前駆体中の有機物による分解、燃焼によるものと考えられる。この有機物は配位したカルボン酸およびエチレングリコールなどが考えられる。

【0045】実施例2および比較例4におけるリチウム-マンガン酸化物のX線回折図を図4に示す。図4の結果より、焼成温度800℃(比較例4)ではスピネル型構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ が生成しているが、900℃以上では層状岩塩型構造の $\text{LiMnO}_2$ が生成している。1000℃以上では $\text{LiMnO}_2$ とともに $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ も生成する。また950℃で熱処理したときに、単相の $\text{LiMnO}_2$ が得られるが、熱処理時間が短い場合は $\text{LiMnO}_2$ の他に $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ が生成するため、20時間の熱処理を行うのが好ましいことがわかる。

#### 【0046】比較例5、6

実施例2において焼成後自然冷却(冷却時間約1時間で20℃以下に冷却)した場合(比較例5)および水で冷却(冷却時間約2分で20℃以下に冷却)した場合(比較例6)を行いX線回折により生成物を同定した。図5に水で冷却した比較例6のX線回折図を示した。図5より、明らかに $\text{LiMnO}_2$ と $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の混合物であることがわかる。自然冷却した比較例5もほぼ同様の結果が得られた。

#### 【0047】参考例1

実施例1および2において、Li:Mnモル比を1:2として同様に焼成を行い、自然放冷し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を製造した。そのX線回折図を図6に示す。図6より、空气中、アルゴン中いずれもスピネル型構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ が生成していることがわかる。

【0048】上記実施例および比較例の粉末X線回折図形から求めたこれらの格子定数を表1に示す。この結果から、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は理論値(JCPDSカード)よりかなり大きくなっている。このことは、得られた $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の結晶格子が大きく、酸素欠損型の結晶であるものと考えられる。一方、 $\text{LiMnO}_2$ は理論値とよく一致していることがわかる。

#### 【0049】

【表1】



表1 リチウム-マンガン酸化物の格子定数

	格子定数 (Å)	
	a	c
LiMnO <sub>2</sub> (斜方相)		
JCPDSカード	4, 5756	2, 8052
固相反応法	4, 5532	2, 7822
錯体重合法	4, 5655	2, 7980
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (斜方相)		
JCPDSカード	—	8, 2476
固相反応法	—	8, 3054
錯体重合法	—	8, 3118

【0050】上記実施例および参考例における最適熱処理条件で合成したLiMnO<sub>2</sub>およびLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の放電曲線図を図7および図8に示す。この結果から、LiMnO<sub>2</sub>では充放電中の結晶構造が不安定なために、4Vおよび3Vにプラトーが2ヶ所見られる。これらの放電容量は2Vまで放電した場合、それぞれ240mAh/gおよび210mAh/gであった。一方、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は電気容量が理論容量に近く、プラトー領域は1つである。これは、インサージョン反応中の結晶構造が安定なことによる。このときの充放電容量はそれぞれ145mAh/gおよび130mAh/gであった。いずれも、錯体重合法で合成した方が放電容量は大きいことがわかる。

【0051】これらのインサージョン反応中のLiイオンの挙動を図9および図10のインサージョン反応図に示す。これらの電池の不可逆容量(ΔX)は、0.22と0.11であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例において充放電試験に用いた2次電池の構成図である。

【図2】(a)は実施例1、(b)は比較例1におけるX線回折図である。

【図3】実施例2および比較例4におけるDTA-TG

曲線図である。

【図4】実施例2および比較例4におけるX線回折図である。

【図5】比較例6におけるX線回折図である。

【図6】参考例1におけるX線回折図である。

【図7】LiMnO<sub>2</sub>の放電曲線図である。

【図8】LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の放電曲線図である。

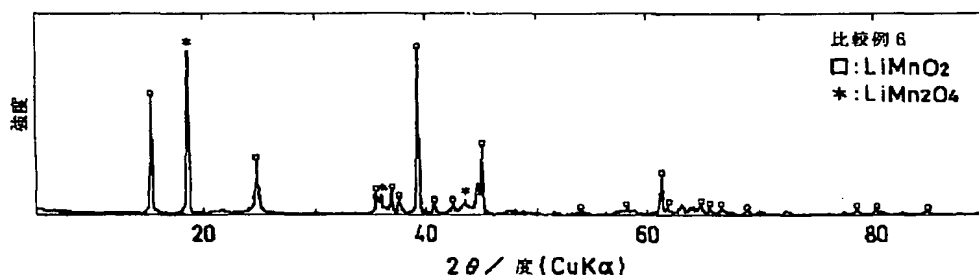
【図9】LiMnO<sub>2</sub>のインサージョン反応図である。

【図10】LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のインサージョン反応図である。

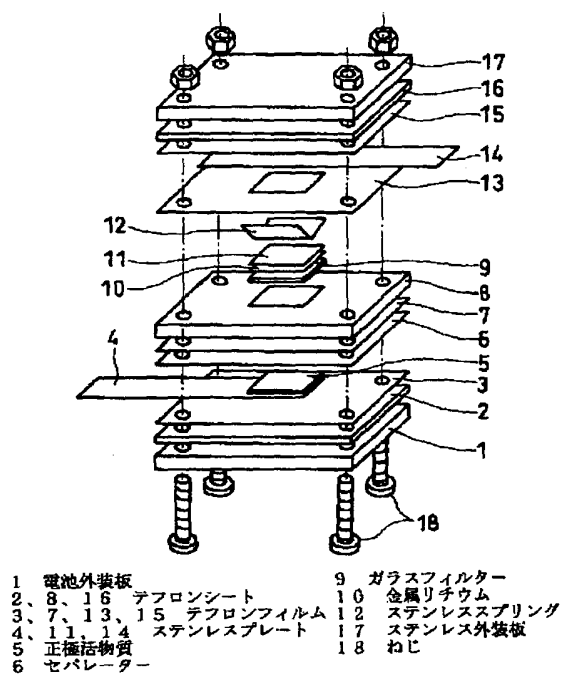
【符号の説明】

- 1 電池外装板
- 2、8、16 テフロンシート
- 3、7、13、15 テフロンフィルム
- 4、11、14 ステンレスプレート
- 5 正極活物質
- 6 セパレーター
- 9 ガラスフィルター
- 10 金属リチウム
- 12 ステンレススプリング
- 17 ステンレス外装板
- 18 ねじ

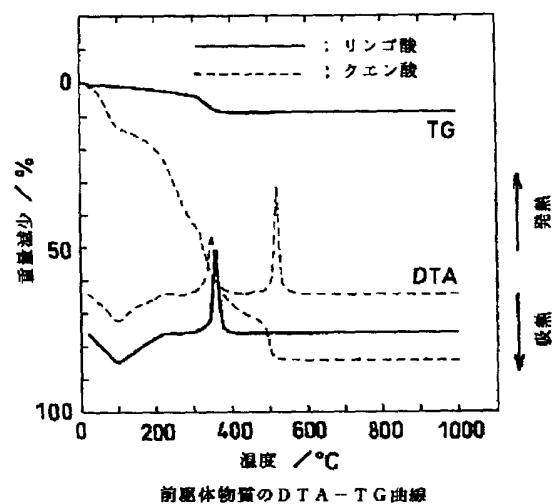
【図5】



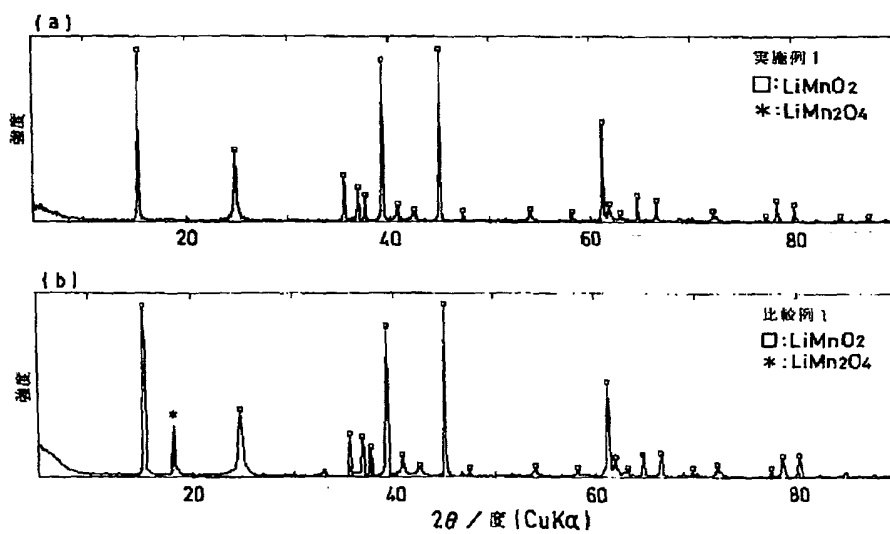
【図1】



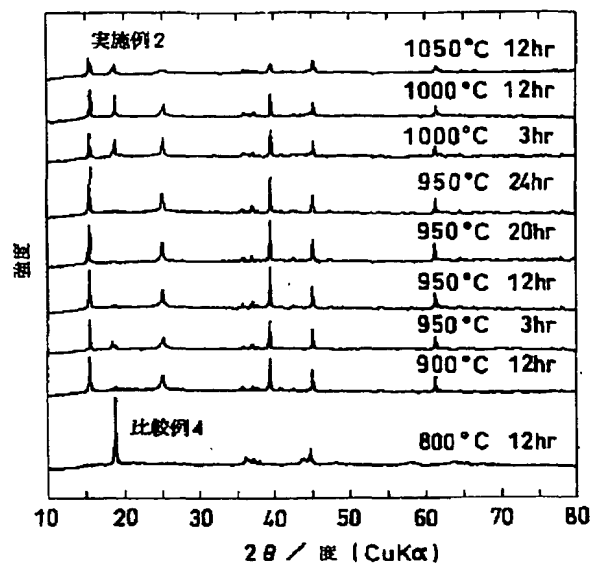
【図3】



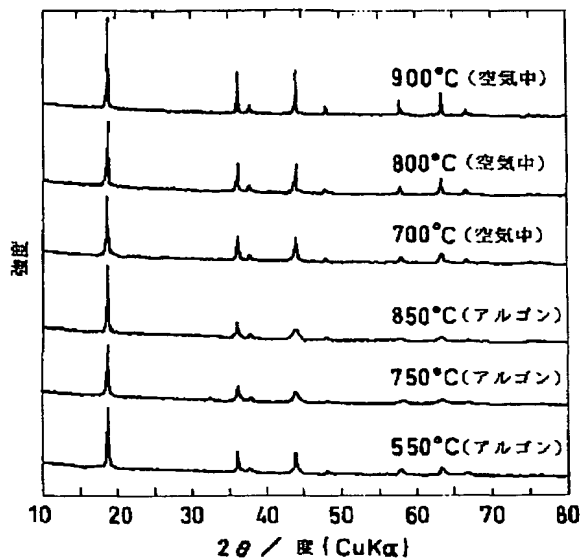
【図2】



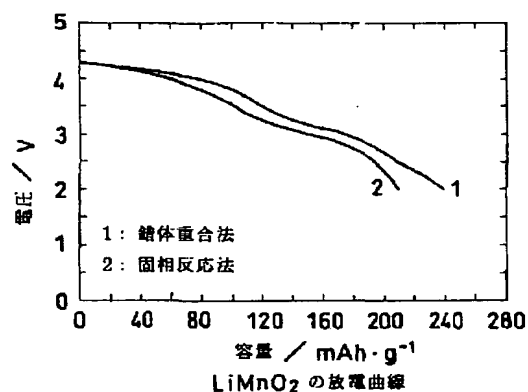
【図4】

LiMnO<sub>2</sub> の粉末X線回折図

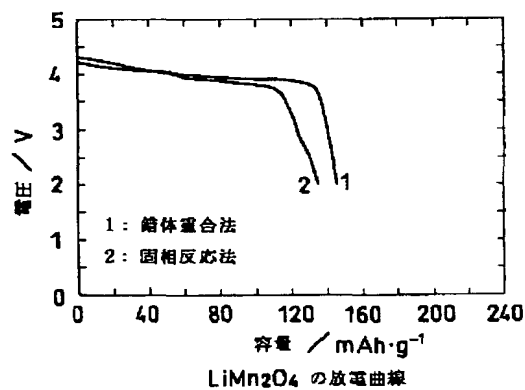
【図6】

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の粉末X線回折図

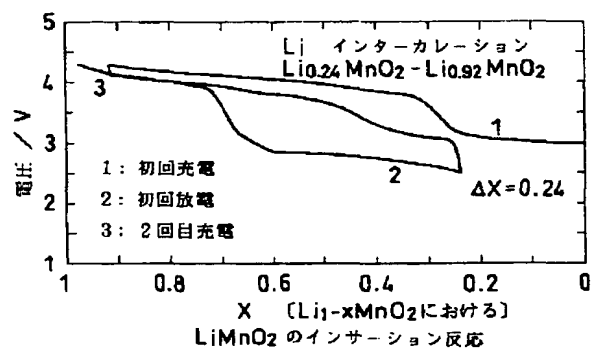
【図7】

LiMnO<sub>2</sub> の放電曲線

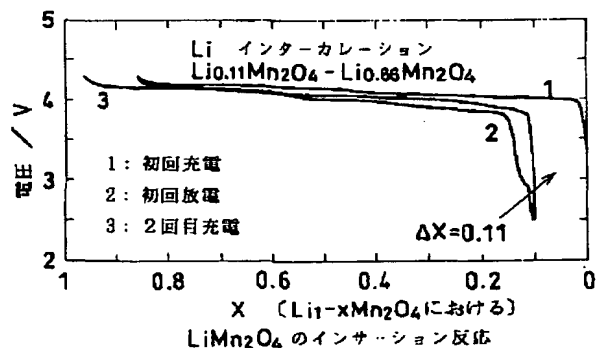
【図8】

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の放電曲線

【図9】

LiMnO<sub>2</sub> のインサージョン反応

【図10】

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のインサージョン反応

フロントページの続き

(72)発明者 田村 克俊

千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内